

# COMPATIBILIZER FOR RESIN, AND RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP6256417

**Publication date:** 

1994-09-13

Inventor:

**OTSUKA YOSHIHIRO** 

**Applicant:** 

DAICEL CHEM IND LTD

Classification:

- international:

BEST AVAILABLE COPY C08F8/08; C08G59/34; C08G59/40; C08L63/00

- european:

Application number:

JP19940000772 19940110

Priority number(s):

Report a data error here

#### Abstract of JP6256417

PURPOSE:To obtain a compatibilizer which has a good dispersant activity and gives, when mixed into a resin blend, a blend having sufficient impact resistance and processibility. CONSTITUTION: This compatibilizer comprises an epoxy-modified block copolymer comprising a polymer block consisting mainly of arom. vinyl compd. units and a polymer block consisting mainly of conjugated diene compd. units of which double bonds at unsatd. carbonatcms have been epoxidized. The compatibilizer enables two resins to be blended with each other without detriement to the physical properties such as impact resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

#### (19) 日本国特許庁 (JP)





# 特開平6-256417

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇所
C08F	8/08	MGD	7308 — 4 J					
C 0 8 G	59/34	NHV	8416-4 J					
	59/40	NJN	8416-4 J					
		NJX	8416-4 J					
		NJZ	8416-4 J					
			東杏語文	未請求	発明の数6	OI.	(全 12 頁)	最終百に続く

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(71)出願人 000002901

(72)発明者 大塚 喜弘

(21)出願番号

特顧平6-772

(22)出願日

平成6年(1994)1月10日

(31) 優先権主張番号 特願平5-2572

(32)優先日

平5 (1993) 1月11日

(33)優先権主張国 日本(JP)

広島県大竹市玖波4-13-5

## (54) 【発明の名称】 樹脂用相溶化剤および樹脂組成物

## (57)【要約】

【目的】 分散性が良好で、樹脂にプレンドした場合の 耐衝撃性、および加工性が十分な相溶化剤を開発するこ ٤.

【構成】 同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主体と する重合体プロック(A)と、共役ジエン化合物を主体 とする重合体プロック(B)とからなるプロック共重合 体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキ シ化したエポキシ変性プロック重合体からなる樹脂用相 溶化剤及びそれらを配合した樹脂組成物。

【効果】 本発明の樹脂組成物は耐衝撃性など樹脂物性 を低下させることなく樹脂同志のプレンドができるとい う効果を有する。従来ポリマープレンドによる樹脂の改 質を行なう場合、何等かの方法で樹脂同志の相溶性をあ げてやる必要があるが、相溶性が十分でなく耐衝撃性が 低下してしまいポリマープレンドによる改質効果が発揮 されない場合が多かったが本発明品はこのようなことは ない。上記効果を奏することから、本樹脂組成物は例え ば、流動性向上剤、滑剤、塗装性向上剤、結晶化促進 剤、耐衝撃性向上剤、フィラー分散剤等さまざまな用途 に使用できる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主 体とする重合体プロック(A)と、共役ジエン化合物を 主体とする重合体プロック(B)とからなるプロック共 重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエ ポキシ化したエポキシ変性プロック重合体からなる樹脂 用相溶化剤。

【請求項2】 同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主 体とする重合体プロックと、共役ジエン化合物を主体と に水素添加した部分水添プロック重合体の共役ジエン化 合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したエポキシ 変性プロック重合体からなる樹脂用相溶化剤。

【請求項3】 芳香族ビニル系重合体と親和性のある樹 脂(a)、エポキシ基と反応性のある樹脂(b)及び請 求項1または、2記載の樹脂用相溶化剤(c)を含有す ることを特徴とする樹脂組成物。

(a) がポリフェニレンエーテル、ポリ 【請求項4】 カーボネート、及びスチレン系樹脂からなる群より選ば れる1種以上である請求項3記載の樹脂組成物。

(b)がポリエステル、ポリアミド、及 【請求項5】 びカルポン酸含有ポリオレフィンからなる群より選ばれ る1種以上である請求項3または、4記載の樹脂組成

【請求項6】(a)、(b)、(c)の合計重量に基づ いて (a) を5~95%、(b) を95~5%、(c) を 0. 1~50%含有する請求項 3、4または5記載の 樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は樹脂用相溶化剤および樹 脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】樹脂の改質が異なった性質を持つポリマ - 同志をプレンドするポリマープレンドにより盛んに検 討されている。ポリマープレンドにおいてはプレンドす るポリマーの相溶性によって得られる高分子材料の種々 の特性が影響を受けることも良く知られたことであり、 相溶性を改善するために相溶化剤としてスチレン系熱可 塑性エラストマーを使用する方法等が提案されている 40 (例えば特開昭47-11486号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭56-100840号公報 等)。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の ものは、分散効果が悪く、耐衝撃性、および加工性が十 分でないなど問題があった。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題 点を解決するため検討した結果、本発明に想到した。す 50 でビニル芳香族化合物 - 共役ジエン化合物プロック共重

なわち、本発明は、「同一分子内に、ビニル芳香族化合 物を主体とする重合体プロック(A)と、共役ジエン化 合物を主体とする重合体プロック(B)とからなるプロ ック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結 合をエポキシ化したエポキシ変性プロック重合体からな る樹脂用相溶化剤」、「同一分子内に、ビニル芳香族化 合物を主体とする重合体プロックと、共役ジエン化合物 を主体とする重合体プロックとからなるプロック重合体 を部分的に水素添加した部分水添プロック重合体の共役 する重合体プロックとからなるプロック重合体を部分的 10 ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化した エポキシ変性プロック重合体からなる樹脂用相溶化剤」 および「上記樹脂用相溶化剤を含有する樹脂組成物」で

> 【0005】本発明に用いられるプロック重合体を構成 するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、α -メチルスチレン、ピニルトルエン、p-第3級プチル スチレン、ジピニルベンゼン、p-メチルスチレン、 1、1ージフェニルスチレン等のうちから1種または2 種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共 20 役ジエン化合物としては、例えば、プタジエン、イソプ レン、1、3-ペンタジエン、2、3-ジメチル-1、 3-プタジエン、ピペリレン、3-プチルー1、3-オ クタジエン、フェニルー1、3ープタジエン等のうちか ら1種、または2種以上が選ばれ、中でもプタジエン、 イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。ここで いうプロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体 とする重合体プロックAと、共役ジエン化合物を主体と する重合体プロックBとからなるプロック共重合体をい い、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合比 30 は5/95~70/30であり、特に10/90~60/4 0の重合比が好ましい。 また、本発明に供するプロッ ク共重合体の数平均分子量は5000~60000、 好ましくは10000~500000の範囲であり、分 子量分布「重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (M n) との比 (Mw/Mn)]) は10以下である。また プロック重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状 あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであっても よい。

【0006】例えば、A-B-A、B-A-B-A、 (A-B-) (Si、A-B-A-B-A等の構造を有 するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物プロック重 合体である。さらにプロック重合体の共役ジエン化合物 の不飽和結合は部分的に水素添加したものでもよい。

【0007】本発明に供するプロック重合体の製造方法 としては上記した構造を有するものであればどのような 製造方法もとることもできる。例えば、特公昭40-2 3798号、特公昭43-17979号、特公昭46-32415号、特公昭56-28925号公報に記載さ れた方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中

合体を合成することができる。さらに特公昭42-87 04号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特 開昭59-133203号公報に記載された方法によ り、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加し て、本発明に供する部分的に水添したプロック共重合体 を合成することができる。

【0008】本発明では上記したプロック共重合体をエ ポキシ化することにより本発明で使用されるエポキシ変 性プロック共重合体が得られる。

【0009】本発明におけるエポキシ変性プロック共重 10 合体は上記のプロック共重合体を不活性溶媒中でハイド ロパーオキサイド類、過酸類などのエポキシ化剤と反応 させることにより得ることができる。

【0010】過酸類としては過半酸、過酢酸、過安息香 酸、トリフルオロ過酢酸などがある。 このうち、過酢 酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、 安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。ハイド ロパーオキサイド類としては過酸化水素,ターシャリプ チルハイドロパーオキサイド,クメンパーオキサイド等 がある。

【0011】エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用 いることができる。

【0012】例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアル カリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。また、ハイ ドロパーオキサイド類の場合、タングステン酸と苛性ソ ーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化 水素と、あるいはモリブデンヘキサカルポニルをターシ ャリプチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果 を得ることができる。

れぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキ シ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々のプロ ック共重合体等のごとき可変要因によって決まる。

【0014】不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エ ポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用するこ とができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテ ル類、エステル類などを用いることができる。特に好ま しい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ペ ンゼン、酢酸エチル、四塩化炭素、クロロホルムであ るエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域 は定まる。例えば、過酢酸についていえば0~70℃が 好ましく、0℃以下では反応が遅く、70℃を越えると 過酢酸の分解が起こる。 又、ハイドロパーオキサイド の1例であるターシャルプチルハイドロバーオキサイド /モリプデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同 じ理由で20℃~ 150℃が好ましい。反応混合物の 特別な操作は必要なく、例えば混合物を2~10時間攪 拌すればよい。得られたエポキシ変性共重合体の単離は 適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、重合体を 50 また(c)が50%を越えると相溶効果の低下を招く。

熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直 接脱溶媒法などで行うことができる。

【0015】(a)は芳香族ピニル系重合体と親和性の ある樹脂である。例えば、スチレン系樹脂(ポリスチレ ン、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、 ACS樹脂、MBS樹脂、HIPS、スチレンープタジ エン樹脂等)、芳香族ポリエーテル類(ポリフェニレン エーテル等)、ポリカーポネート及びこれらの2種以上 の混合物があげられる。

【0016】(b)はエポキシ基と反応性のある樹脂で ある。ここでエポキシ基と反応性があるというのは、樹 脂中にエポキシ基と反応する、残基(例えばカルボン酸 基、水酸基アミノ基など)また結合(例えばエステル結 合、アミド結合など)を有することを意味し、例えばポ リエステル (ポリエチレンテレフタレート、ポリプチレ ンテレフタレート、ポリカーポネート等)、ポリアミド (6-++10), 6, 6-++10, 4, 6-++10ン、11-ナイロン、12-ナイロン等)、ポリイミ ド、ポリアミドイミド、カルボン酸含有ポリオレフィン (エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、マレイン酸 変性ポリプロピレン等)、ポリ酢酸ビニル、エチレンー 酢酸ピニル共重合体およびこれらの2種以上の混合物が あげられる。このうち好ましくは、ポリエステル、ポリ アミド及びカルボン酸含有ポリオレフィン及びこれらの 2種以上の混合物である。

【0017】本発明の組成物には必要によりその他の樹 脂を含有させることもできる。その他の樹脂としては、 熱硬化性樹脂(ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹 脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、 【0013】エポキシ化剤の量に厳密な規制がなく、そ 30 ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポ リウレタン等)、以下の熱可塑性樹脂、例えばポリオレ フィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレ ンー α ーオレフィン共重合体、プロピレンー α ーオレフ ィン共重合体、ポリー4ーメチルペンテン、ポリプテン 等)、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリ塩化ビ ニル、アイオノマー、ポリアセタール、ポリアリレー ト、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニ レンスルフィド、エラストマー類(エチレンプロピレン ゴム、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、EPD エポキシ化反応条件には厳密な規制はない。用い 40 M、プタジエンゴム、スチレン- (水添) 共役ジエン系 エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミ ド系エラストマー、熱可塑性ポリウレタン等)などがあ げられる。

> 【0018】本発明の樹脂組成物の組成としては重量に 基づいて(a)は5~95%、(b)は95~5%、 (c) は0.1~50%、その他の樹脂は0~90%で

> 【0019】(a) または(b) が95%を越えるか5 %未満の場合は顕著な樹脂の改質効果が発揮されない。

さらにその他の樹脂の含有量が90%を越えると、 (a) (b) (c) に基づく樹脂特性が現れにくい。

【0020】本発明の樹脂組成物は公知の各種混合機を 用いて樹脂用相溶化剤と樹脂とを混合することにより製 造することができる。公知の各種混合機とは例えば押出 し機、プラベンダー、ニーダー、パンパリーミキサーな どである。

【0021】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて各 種添加剤、例えば老化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収 剤、シリカ、タルク、カーボンなどの無機物充填剤、可 10 素酸で滴定し、次式により算出する。 塑剤、オイルなどの軟化剤を配合して使用することがで\*

\*きる。

【0022】 [実施例] 以下実施例により、本発明をさ らに説明するが、これに限定されるものではない。以下 記載において部および%それぞれ重量部及び重量%を意 味する。

【0023】なお、実地例および比較例に記した成形品 の特性評価は以下の方法により実施した。

【0024】(1) エポキシ当量:本発明におけるエポ キシ変性プロック重合体のエポキシ化の程度は、臭化水

[0025]

160000× [エボキシ変性プロック共重合体の重量(g)]

エポキシ当量=\_

## 臭化水素酸の滴定量(m1)×臭化水素酸のファクター

- (2) 衝撃強度:ASTM D256 ノッチ付、3.2 mm厚
- (3) 熱変形温度: ASTM D648

《実施例1》攪拌機、還流冷却管、および温度計を備え たジャケット付反応器にポリスチレン-ポリプタジエン ポリスチレンのプロック共重合体 [日本合成プム] (株) 製、商品名:TR2000] 300g、酢酸エチ ル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30wt%酢酸エチル溶液169gを連続滴下させ、攪拌下4 0℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常 温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを 加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させエポ キシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を 重合体Aとする(重合体のエポキシ当量は470)。

[0026] 《実施例2》攪拌機、還流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポ 30 リプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体[日本 合成ゴム (株) 製、商品名:TR2000] 300g、 酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。 ついで過酢酸 の30重量%酢酸エチル溶液43gを連続滴下させ、攪 拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応 液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノ -ルを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥さ せエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重 合体を重合体Bとする(重合体のエポキシ当量は182 0).

【0027】《実施例3》攪拌機、還流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポ リプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体〔日本 合成ゴム (株) 製、商品名:TR2400] 300g、 酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸 の30重量%酢酸エチル溶液113gを連続滴下させ、 攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反 応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタ ノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥 させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性 50 体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Fとす

重合体を重合体Cとする(重合体のエポキシ当量は69

【0028】《実施例4》提弁機、還流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポ リプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体〔シェ 20 ル化学 (株) 製、商品名:カリフレックスD1122] 300g、シクロヘキサン1500gを仕込み溶解し た。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液177g を連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応 をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り 出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾 別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得ら れたエポキシ変性重合体を重合体Dとする(重合体のエ ポキシ当量は448)。

[0029] 《実施例5》攪拌機、還流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポ リイソプレンーポリスチレンのプロック共重合体〔シェ ル化学 (株) 製、商品名:カリフレックスTR111 1] 300g、シクロヘキサン1500gを仕込み溶解 した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液222 gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反 応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取 り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、 濾別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得 られたエポキシ変性重合体を重合体Eとする(重合体の 40 エポキシ当量は362)。

【0030】《実施例6》攪拌機、還流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンープ タジエンプロック共重合体 [旭化成(株)製、商品名: タフテックE-1041] 300g、シクロヘキサン1500 gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸工 チル溶液39gを連続滴下させ、攪拌下50℃で3時間 エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして 反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体 を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合 71

る(重合体のエポキシ当量は5340)。

【0031】《実施例7》ポリプチレンテレフタレート [東レ(株)製、商品名1401-X06、以下PBT と略記]60部、変性ポリフェニレンエーテル [日本ジ ーイープラスチックス(株)製、商品名ノリル731 J、以下変性PPEと略記]40部、エポキシ変性プロ ック重合体Aの10部を二軸押し出し機を用いてプレン ドして本発明の樹脂組成物を得た。この組成物をさらに 射出成形して試験片を得た。また、試験片を液体窒素中 で破断した後、破断面を電子顕微鏡で観察して分散粒径 を測定して相溶性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0032】《比較例1》エポキシ変性プロック共重合体Aを使用しなかった以外は実施例7と同様の操作を行った。その特性評価結果を表1に示す。

【0033】《実施例8~実施例18》実施例7と同様の操作をエポキシ変性プロック共重合体、およびプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、本発明の樹脂組成物を得た。その特性評価結果を表1に示す。

【0034】なお、以後の表中の樹脂でPBT、変性PPE以外の略号の意味は以下の通りである。すなわち、PA(ナイロン:商品名UBEナイロン1013、宇部興産製)、ABS(ABS樹脂:商品名セピアン510SF、ダイセル化学工業製)、PC(ポリカーボネート:商品名パンライトL1225、帝人化成製)、MA化PE(マレイン酸変性ポリプロピレン:商品名アドマーQB010、三井石油化学工業製)である。

【0035】《比較例2~比較例4》実施例7と同様の操作をエポキシ変性プロック共重合体、およびプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、本発明の樹脂組成物を得た。その特性評価結果を表1に示す。

【0036】《実施例19》PAを60重量部、ABSを

40重量部、エポキシ変性プロック重合体Aを10重量 部を二軸押し出し機を用いてプレンドして本発明の樹脂 組成物を得た。

【0037】この組成物をさらに射出成形して試験片を 得た。評価結果を表2に示す。

【0038】《比較例5》エポキシ変性プロック共重合体Aを使用しなかった以外は実施例19と同様の操作を行った。その特性評価結果を表1に示す。

射出成形して試験片を得た。また、試験片を液体窒素中 【0039】《実施例20〜実施例35》実施例19と同様ので破断した後、破断面を電子顕微鏡で観察して分散粒径 10 操作を相溶化剤およびプレンドする樹脂の組み合わせをを測定して相溶性を評価した。評価結果を表1に示す。 変えて行い、本発明の樹脂組成物を得た。その特性評価【0032】《比較例1》エポキシ変性プロック共重合 結果を表2に示す。

【0040】《比較例6~比較例11》実施例19と同様の操作を相溶化剤およびプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、本発明の樹脂組成物を得た。その特性評価結果を表2に示す。

#### [0041]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は耐衝撃性など樹脂物性を低下させることなく樹脂同志のプレンドができる 20 という効果を有する。従来ポリマープレンドによる樹脂の改質を行なう場合、何等かの方法で樹脂同志の相溶性をあげてやる必要があるが、相溶性が十分でなく耐衝撃性が低下してしまいポリマープレンドによる改質効果が発揮されない場合が多かったが本発明品はこのようなことはない。

【0042】上記効果を奏することから、本樹脂組成物は例えば、流動性向上剤、滑剤、塗装性向上剤、結晶化促進剤、耐衝撃性向上剤、フィラー分散剤等さまざまな用途に使用できる。

30 [0043]

		表1				
	エポキシ変性	プレンド樹脂	ΙS	HDT	PS	外観
	共重合体	(a)/(b)				
実施例7	A (5)	变性PPE(40)	12.3	110	~1	0
		PBT (60)				
8	C (5)		10.5	112	~1	0
9	D (5)		10.3	109	~1	0
10	F (5)		11.5	117	~1	0
比較例1	なし		3.2	102	5~ <u>10</u>	層状剥離
実施例11	B (10)	変性PPE(40)	12.5	110	~2	0
		PA (60)				
12	D (10)		11.3	108	~2	0
13	F (10)		13.2	118	~1	0
比較例 2	なし		3.4	100	~20	表面剥離
実施例14	B (10)	ABS (40)	10.1	70	_	0
		PBT (60)	•			
15	E (10)		9.5	69	-	0
16	F (10)		15.4	79	_	0
比較例3	なし		3.5	65		FM

 実施例17
 C(5)
 変性PPE(40)
 10.6
 115
 ~1

 財務例4
 なし
 12.8
 118
 ~1
 ○

 比較例4
 なし
 3.6
 105
 ~10
 表面剥離

主り

表1中において、I Sは衝撃強度 (Kg・cm/cm)、HDT は熱変形温度 (℃)、P Sは分散粒径 (μm) である。 外観のFMは「フローマークあり」を表す。 \*

\*【0044】エポキシ変性共重合体およびプレンド樹脂において、()内の数値は重量部を表す。

[0045]

実施例19       A(10)       ABS(40)       12.3       八個         実施例19       A(10)       ABS(40)       12.3       〇         20       D(10)       45       〇         21       E(10)       50       〇         比較例5       なし       4.7       表面剥離         実施例22       B(10)       変性PPE(40)       59       〇         23       C(10)       45       〇         24       E(10)       56       〇         比較例6       なし       4.8       FM         実施例25       A(10)       ABS(40) PET(60)       9.3       〇         26       C(10)       7.1       〇         27       E(10)       7.1       〇         比較例7       なし       3.2       つやなし         実施例28       C(10)       ABS(50) PC(50)       58       -         実施例38       なし       35       -         実施例30       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         実施例32       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PA(20)       6.0 <th></th> <th></th> <th>表2</th> <th></th> <th></th>			表2		
実施例19       A(10)       ABS(40) PA(60)       12.3       ○         20       D(10)       45       ○         21       E(10)       50       ○         比較例5       なし       4.7       表面剥離         実施例22       B(10)       変性PPE(40) PC (60)       59       ○         23       C(10)       45       ○         24       E(10)       56       ○         比較例6       なし       4.8       FM         実施例25       A(10)       ABS(40) PET(60)       9.3       ○         26       C(10)       ABS(40) PET(60)       9.0       ○         27       E(10)       9.0       ○       ○         比較例7       なし       3.2       つやなし         実施例38       なし       35       -         実施例30       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         財験例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PA(20)       6.0       ○         財験例10       なし       1.5       表面剥離         実施例10       なし       1.5       表面剥離         実施例24       B(10)       PA(20)       1.5       表面剥離		エポキシ変性	ブレンド樹脂	IS	外観
PA(60)   PA(60)		共重合体	(a)/(b)		
20 D(10)   45 O O D(10)   150 O D(10)	実施例19	A (10)	ABS (40)	12.3	0
注較例5   なし   次性PPE(40)   59   ○   上較例5   なし   次性PPE(40)   59   ○   ○   日本			PA (60)		
比較例5     なし     変性PPE(40)     59     ○       23     C(10)     45     ○       24     E(10)     56     ○       比較例6     なし     4.8     FM       実施例25     A(10)     ABS(40)     9.3     ○       26     C(10)     7.1     ○       27     E(10)     9.0     ○       27     E(10)     9.0     ○       比較例7     なし     3.2     つやなし       実施例28     C(10)     ABS(50)     58     -       PC(50)     58     -       29     E(10)     63     -       比較例8     なし     35     -       実施例30     A(10)     変性PPB(40)     10.6     ○       PET(60)     11.2     ○       比較例9     なし     1.8     表面剥離       実施例32     A(10)     PA(20)     6.0     ○       PBT(80)     7.3     ○       比較例10     なし     1.5     表面剥離       実施例34     B(10)     PA(20)     10.7     ○       PC(80)     11.6     ○	20	D (10)		45	0
実施例22       B(10)       変性PPE(40) P C(60)       59       ○         23       C(10)       45       ○         24       E(10)       56       ○         比較例6       なし       4.8       FM         実施例25       A(10)       ABS(40) PET(60)       9.3       ○         26       C(10)       7.1       ○         27       E(10)       9.0       ○         上較例7       なし       3.2       つやなし         実施例28       C(10)       ABS(50) PC(50)       58       -         29       E(10)       63       -         実施例3       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         31       E(10)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PBT(80)       6.0       ○         33       E(10)       7.3       ○         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B(10)       PA(20) PC(80)       10.7       ○         35       E(10)       11.6       ○	<b>2</b> 1	E (10)		50	0
PC (60)   45	比較例 5	なし		4. 7	表面剥離
23   C(10)   45   ○     24   E(10)   56   ○     比較例 6   なし   4.8   FM     実施例25   A(10)   ABS(40)   9.3   ○     26   C(10)   7.1   ○     27   E(10)   9.0   ○     上較例 7   なし   3.2   つやなし     実施例28   C(10)   ABS(50)   58   −     上較例 8   なし   35   −     実施例30   A(10)   変性PPE(40)   10.6   ○     下ET(60)   11.2   ○     比較例 9   なし   11.2   ○     比較例 9   なし   11.2   ○     上較例 9   なし   11.8   表面剥離     実施例32   A(10)   PA(20)   6.0   ○     下BT(80)   7.3   ○     比較例10   なし   1.5   表面剥離     実施例34   B(10)   PA(20)   10.7   ○     下C(80)   11.6   ○	実施例22	B (10)	変性PPE(40)	59	0
注較例6 なし			P C (60)		
比較例 6 なし 4.8 FM 実施例25 A(10) ABS(40) 9.3 ○ PET(60) 7.1 ○ 27 E(10) 9.0 ○ 比較例 7 なし 3.2 つやなし 実施例28 C(10) ABS(50) 58 - PC(50) 63 - 比較例 8 なし 35 - 実施例30 A(10) 変性PPE(40) 10.6 ○ PET(60) 11.2 ○ 比較例 9 なし 1.8 表面剥離 実施例32 A(10) PA(20) 6.0 ○ PBT(80) 7.3 ○ 比較例10 なし 1.5 表面剥離 実施例34 B(10) PA(20) 10.7 ○ PC(80) 11.6 ○	23	C (10)		45	0
実施例25       A(10)       ABS(40) PET(60)       9.3       ○         26       C(10)       7.1       ○         27       E(10)       9.0       ○         比較例7       なし       3.2       つやなし         実施例28       C(10)       ABS(50) PC(50)       58       -         29       E(10)       63       -         比較例8       なし       35       -         実施例30       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         31       E(10)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PBT(80)       6.0       ○         PBT(80)       7.3       ○         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B(10)       PA(20) PC(80)       10.7       ○         35       E(10)       11.6       ○	24	E (10)		56	0
PET(60)	比較例6	なし		4.8	FM
26 C(10) 7.1 ○ 1 ○	実施例25	A (10)	ABS (40)	9. 3	0
E(10)   9.0   ○     比較例7   なし   3.2   つやなし     実施例28   C(10)   ABS(50)   58   -     29   E(10)   63   -     比較例8   なし   35   -     実施例30   A(10)   変性PPE(40)   10.6   ○     下 下 (60)   11.2   ○     比較例9   なし   11.2   ○     比較例9   なし   1.8   表面剥離     実施例32   A(10)   PA(20)   6.0   ○     下 下 (80)   下 (80)     実施例34   B(10)   PA(20)   10.7   ○     下 下 (80)   下 (80)   11.6   ○			PET (60)		
比較例7       なし       3.2       つやなし         実施例28       C(10)       ABS(50) PC(50)       58       -         29       E(10)       63       -         比較例8       なし       35       -         実施例30       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         31       E(10)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PA(20)       6.0       ○         PBT(80)       7.3       ○         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B(10)       PA(20) PA(20) PC(80)       10.7       ○         35       E(10)       11.6       ○	26	C (10)		7.1	0
実施例28       C (10)       ABS (50) P C (50)       58       -         29       E (10)       63       -         比較例8       なし       35       -         実施例30       A (10)       変性PPE (40) PE T (60)       10.6       ○         31       E (10)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A (10)       PA (20) PB T (80)       ○         33       E (10)       PA (20) T.3       ○         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B (10)       PA (20) PC (80)       10.7       ○         35       E (10)       11.6       ○	27	E (10)		9.0	0
29       E(10)       63       -         比較例8       なし       35       -         実施例30       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         31       E(10)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PBT(80)       6.0       ○         平BT(80)       7.3       ○         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B(10)       PA(20) PC(80)       10.7       ○         35       E(10)       11.6       ○	比較例7	なし	·	3. 2	つやなし
29       E(10)       63       -         比較例8       なし       35       -         実施例30       A(10)       変性PPE(40)	実施例28	C (10)	ABS (50)	58	-
比較例 8     なし     35     -       実施例30     A(10)     変性PPE(40) PET(60)     10.6 10.6     ○       31     E(10)     11.2 1.8     ○       比較例 9     なし     1.8     表面剥離       実施例32     A(10)     PA(20) PBT(80)     6.0 7.3 1.5     ○       比較例10     なし     7.3 1.5     ○       実施例34     B(10)     PA(20) PC(80)     10.7 10.7     ○       35     E(10)     11.6     ○			P C (50)		
実施例30       A(10)       変性PPE(40) PET(60)       10.6       ○         31       E(10)       11.2       ○         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20) PBT(80)       6.0       ○         33       E(10)       7.3       ○         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B(10)       PA(20) PC(80)       10.7       ○         35       E(10)       11.6       ○	29	E (10)		63	_
PET(60)         31 E(10)       11.2       〇         比較例9 なし       1.8       表面剥離         実施例32 A(10)       PA(20)	比較例8	なし		35	
31       E(10)       11.2       〇         比較例9       なし       1.8       表面剥離         実施例32       A(10)       PA(20)       6.0       〇         PBT(80)       7.3       〇         比較例10       なし       1.5       表面剥離         実施例34       B(10)       PA(20)       10.7       〇         PC(80)       11.6       〇	実施例30	A (10)	変性PPE(40)	10.6	0
比較例9     なし     1.8     表面剥離       実施例32     A(10)     PA(20)     6.0     ○       PBT(80)     7.3     ○       比較例10     なし     1.5     表面剥離       実施例34     B(10)     PA(20)     10.7     ○       PC(80)     11.6     ○			PET (60)		
実施例32     A(10)     PA(20)     6.0     〇       PBT(80)     7.3     〇       比較例10     なし     1.5     表面剥離       実施例34     B(10)     PA(20)     10.7     〇       PC(80)     11.6     〇	31	E (10)		11.2	0
PBT(80)       33 E(10)     7.3 〇       比較例10 なし     1.5 表面剥離       実施例34 B(10)     PA(20) PC(80)       35 E(10)     11.6 〇	比較例9	なし		1.8	表面剥離
33     E(10)     7.3     〇       比較例10     なし     1.5     表面剥離       実施例34     B(10)     PA(20)     10.7     〇       PC(80)     11.6     〇	実施例32	A (10)		6.0	0
比較例10     なし     1.5     表面剥離       実施例34     B(10)     PA(20)     10.7     ○       PC(80)     11.6     ○			PBT(80)		
実施例34 B (10) PA (20) 10.7 〇 P C (80) 11.6 〇	33	E (10)		7.3	0
P C (80) 35 E (10) 11.6 O	比較例10	なし		1.5	表面剥離
35 E (10) 11.6 O	実施例34	B (10)		10.7	0
			P C (80)		
比較例11 なし 1.5 表面剥離	35	•		11.6	0
	比較例11	なし		1.5	表面剥離

表 2 中において、 I Sは衝撃強度( $Kg \cdot cm/cm$ )、 HDT は熱変形温度(C)、 P Sは分散粒径( $\mu m$ )である。 外観の F M は「フローマークあり」を表す。

【0046】エポキシ変性共重合体およびプレンド樹脂において、()内の数値は重量部を表す。(以下余白)



【提出日】平成6年4月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂用相溶化剤および樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一分子内に、ピニル芳香族化合物を主体とする重合体プロック(A)と、共役ジエン化合物を主体とする重合体プロック(B)とからなるプロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したエポキシ変性プロック重合体からなる樹脂用相溶化剤。

【請求項2】 同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体プロックとからなるプロック重合体を部分的に水素添加した部分水添プロック重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したエポキシ変性プロック重合体からなる樹脂用相溶化剤。

【請求項3】 芳香族ピニル系重合体と親和性のある樹脂(a)、エポキシ基と反応性のある樹脂(b)及び請求項1または、2記載の樹脂用相溶化剤(c)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項4】 (a) がポリフェニレンエーテル、ポリカーポネート、及びスチレン系樹脂からなる群より選ばれる1種以上である請求項3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (b) がポリエステル、ポリアミド、及びカルポン酸含有ポリオレフィンからなる群より選ばれる1種以上である請求項3または、4 記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (a) を $5\sim95\%$ 、(b) を $95\sim5\%$ 、(c) を (a) と (b) の合計量100重量部に対して $0.1\sim50$ 重量部合有する請求項3.4または5記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (a) と (b) の組み合わせが変性ポリフェニレンエーテルとポリプチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンエーテルとポリアミド、アクリロニトリループタジエンースチレン共重合体とポリプチレンテレフを変性ポリプロピレン、アクリロニトリループタジエンースチレン共重合体とポリアミド、変性ポリフェニレンエーテルとポリカーボネート、アクリロニトリループタジエンースチレン共重合体とポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリループタジエンースチレン共重合体とポリフェニレンエーテルとポリカーポネート、変性ポリフェニレンエーテルとポリカーポネート、変性ポリフェニレンエーテルとポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリループタジエンースチレン共重合体とポリプチレンテレフタレートま

たはポリカーボネートとポリアミドのいずれか一つである る請求項3記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は樹脂用相溶化剤および<u>同</u>相溶化剤を含む樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】樹脂の改質が異なった性質を持つボリマー同志をプレンドするボリマープレンドにより盛んに検討されている。ポリマープレンドにおいてはプレンドするボリマーの相溶性によって得られる高分子材料の種々の特性が影響を受けることも良く知られたことであり、相溶性を改善するために相溶化剤としてスチレン系熱可塑性エラストマーを使用する方法等が提案されている(例えば特開昭47-11486号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭56-100840号公報等)。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の ものは、分散効果が悪く、耐衝撃性、および加工性が十 分でないなど問題があった。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するため検討した結果、本発明に想到した。すなわち、本発明は、「同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロック(A)と、共役ジエン化合物を主体とする重合体プロック(B)とからなるプロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したエポキシ変性プロック重合体からなる樹脂用相溶化剤」、「同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体プロックとからなるプロック重合体を部分的に水素添加した部分水添プロック重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したエポキシ変性プロック重合体からなる樹脂用相溶化剤」および「上記樹脂用相溶化剤を含有する樹脂組成物」である。

【0005】本発明に用いられるプロック重合体を構成するピニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、αーメチルスチレン、ピニルトルエン、p-第3級プチルスチレン、ジピニルベンゼン、p-メチルスチレン、1、1ージフェニルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1、3ーベンタジエン、2、3ージメチルー1、3ーブタジエン、ピペリレン、3ーブチルー1、3ーオクタジエン、フェニルー1、3ーブタジエン等のうちから1種、または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。ここで

いうプロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体プロックBとからなるプロック共重合体をいい、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合比は5/95~70/30であり、特に10/90~60/40の重合比が好ましい。

【0006】また、本発明に供するブロック共重合体の数平均分子量は5000~60000、好ましくは1000~50000の範囲であり、分子量分布[重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)]は10以下である。またブロック重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

【0007】例えば、A-B-A、B-A-B-A、(A-B-)、Si、A-B-A-B-A等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物プロック重合体である。さらにプロック重合体の共役ジエン化合物の不飽和結合は部分的に水素添加したものでもよい。

【0008】本発明に供するプロック重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであればどのような製造方法もとることもできる。例えば、特公昭40-23798号、特公昭43-17979号、特公昭46-32415号、特公昭56-28925号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物一共役ジエン化合物プロック共重合体を合成することができる。さらに特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する部分的に水添したプロック共重合体を合成することができる。

【0009】本発明では上記したブロック共重合体をエポキシ化することにより本発明で使用されるエポキシ変性ブロック共重合体が得られる。

【0010】本発明におけるエポキシ変性プロック共重 合体は上記のプロック共重合体を不活性溶媒中でハイド ロバーオキサイド類、過酸類などのエポキシ化剤と反応 させることにより得ることができる。

【0011】過酸類としては過半酸,過酢酸,過安息香酸,トリフルオロ過酢酸などがある。 このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。ハイドロパーオキサイド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド等がある。

【0012】エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

【0013】例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。また、ハイドロパーオキサイド類の場合、タングステン酸と苛性ソ

ーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロバーオキサイドと併用して触媒効果を得ることができる。

【0014】エポキシ化剤の量に厳密な規制がなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々のプロック共重合体等のごとき可変要因によって決まる。

【0015】不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エ ポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用するこ とができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテ ル類、エステル類などを用いることができる。特に好ま しい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ペ ンゼン、酢酸エチル、四塩化炭素、クロロホルムであ エポキシ化反応条件には厳密な規制はない。用い るエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域 は定まる。例えば、過酢酸についていえば0~70℃が 好ましく、0℃以下では反応が遅く、70℃を越えると 過酢酸の分解が起こる。 又、ハイドロパーオキサイド の1例であるターシャルプチルハイドロパーオキサイド /モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同 じ理由で20℃~ 150℃が好ましい。反応混合物の 特別な操作は必要なく、例えば混合物を2~10時間攪 **拌すればよい。得られたエポキシ変性共重合体の単離は** 適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、重合体を 熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直 接脱溶媒法などで行うことができる。

【0016】(a) は芳香族ビニル系重合体と親和性のある樹脂である。例えば、スチレン系樹脂(ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-アクリレート-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体と塩素化ポリエチレンとのプレンド樹脂、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合樹脂、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-ブタジエン樹脂等)、芳香族ポリエーテル類(変性ポリフェニレンエーテル等)、ポリカーボネート及びこれらの2種以上の混合物があげられる。

【0017】(b)はエポキシ基と反応性のある樹脂である。ここでエポキシ基と反応性があるというのは、樹脂中にエポキシ基と反応する、残基(例えばカルボン酸基、水酸基アミノ基など)また結合(例えばエステル結合、アミド結合など)を有することを意味し、例えばポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリプチレンテレフタレート、ポリカーボネート等)、ポリアミド(6ーナイロン、6,6ーナイロン、4,6ーナイロン、11ーナイロン、12ーナイロン等)、ポリイミド、ポリアミドイミド、カルボン酸含有ポリオレフィン(エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、マレイン酸

変性ポリプロピレン等)、ポリ酢酸ピニル、エチレンー 酢酸ピニル共重合体およびこれらの2種以上の混合物が あげられる。このうち好ましくは、ポリエステル、ポリ アミド及びカルボン酸含有ポリオレフィン及びこれらの 2種以上の混合物である。

【0018】本発明の組成物には必要によりその他の樹 脂を含有させることもできる。その他の樹脂としては、 熱硬化性樹脂(ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹 脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、 ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポ リウレタン等)、以下の熱可塑性樹脂、例えばポリオレ フィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレ ンーαーオレフィン共重合体、プロピレンーαーオレフ ィン共重合体、ポリー4ーメチルペンテン、ポリプテン 等)、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリ塩化ビ ニル、アイオノマー、ポリアセタール、ポリアリレー ト、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニ レンスルフィド、エラストマー類(エチレンプロピレン ゴム、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、EPD M、ブタジエンゴム、スチレン- (水添) 共役ジエン系 エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミ ド系エラストマー、熱可塑性ポリウレタン等) などがあ げられる。

【0019】本発明の樹脂組成物の組成としては(a)は5~95%、(b)は95~5%、(c)は<u>(a)と</u>

(b) の合計量100重量部に対して0. 1~50重量 \*

\*部、その 他の樹脂は0~90%である。

【0020】(a) または(b) が95%を越えるか5 %未満の場合は顕著な樹脂の改質効果が発揮されない。 また(c) が50%を越えると逆に相溶効果の低下を招 く。さらにその他の樹脂の含有量が90%を越えると、

(a) (b) (c) に基づく樹脂特性が現れにくい。

【0021】本発明の樹脂組成物は公知の各種混合機を用いて樹脂用相溶化剤と樹脂とを混合することにより製造することができる。公知の各種混合機とは例えば押出し機、プラベンダー、ニーダー、パンパリーミキサーなどである。

【0022】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば老化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、シリカ、タルク、カーボンなどの無機物充填剤、可塑剤、オイルなどの軟化剤を配合して使用することができる。

【0023】 [実施例] 以下実施例により、本発明をさらに説明するが、これに限定されるものではない。以下記載において部および%それぞれ重量部及び重量%を意味する。

【0024】なお、実地例および比較例に記した成形品の特性評価は以下の方法により実施した。

【0025】(1) エポキシ当量: 本発明におけるエポキシ変性プロック重合体のエポキシ化の程度は、臭化水素酸で滴定し、次式により算出する。

[0026]

160000× [エポキシ変性プロック共重合体の重量(g)]

#### エポキシ当量=\_

# 臭化水素酸の滴定量(m1)×臭化水素酸のファクター

(2) 衝撃強度: ASTM D256 ノッチ付、3.2 mm厚

(3) 熱変形温度: ASTM D648

《実施例1》提拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体 [日本合成ゴム(株)製、商品名:TR2000]300g、酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30wt%酢酸エチル溶液169gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Aとする(重合体のエポキシ当量は470)。

【0027】《実施例2》 提拌機、環流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポ リプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体 [日本 合成ゴム(株) 製、商品名:TR2000]300g、 酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸 の30重量%酢酸エチル溶液43gを連続滴下させ、提 拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応 液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、瀘別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Bとする(重合体のエポキシ当量は1820)。

【0028】《実施例3》提弁機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体[日本合成ゴム(株)製、商品名:TR2400]300g、酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液113gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Cとする(重合体のエポキシ当量は695)。

【0029】《実施例4》 提拌機、環流冷却管、および 温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポ リプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体 [シェ ル化学(株) 製、商品名:カリフレックスD1122] 300g、シクロヘキサン1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液177gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Dとする(重合体のエポキシ当量は448)。

[0030] 《実施例5》攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンのプロック共重合体[シェル化学(株) 製、商品名:カリフレックスTR1111300g、シクロヘキサン1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液222gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、適別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Eとする(重合体のエポキシ当量は362)。

[0031] 《実施例6》攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリプタジエンーポリスチレンのプロック共重合体の部分水極物であるポリスチレンープタジエンプロック共重合体 [旭化成(株)製、商品名:タフテックH-1041] 300g、シクロヘキサン1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液39gを連続滴下させ、攪拌下50℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体下とする(重合体のエポキシ当量は5340)。

【0032】《実施例7》ポリプチレンテレフタレート [東レ(株) 製、商品名1401-X06、以下PBT と略記] 60部、変性ポリフェニレンエーテル [日本ジーイープラスチックス(株) 製、商品名ノリル731 J、以下変性PPEと略記] 40部、エポキシ変性プロック重合体Aの10部を二軸押し出し機を用いてプレンドして本発明の樹脂組成物を得た。この組成物をさらに射出成形して試験片を得た。また、試験片を液体窒素中で破断した後、破断面を電子顕微鏡で観察して分散粒径を測定して相溶性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0033】《比較例1》エポキシ変性プロック共重合体Aを使用しなかった以外は実施例7と同様の操作を行った。その特性評価結果を表1に示す。

【0034】《実施例8~実施例18》実施例7と同様の操作をエポキシ変性プロック共重合体、およびプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、本発明の樹脂組成物を得た。樹脂の組み合わせ、使用したエポキシ変性ブ

ロック共重合体、それらの組成および得られた特性評価 結果を表1に示す。

【0035】なお、以後の表中の樹脂でPBT、変性PPE以外の略号の意味は以下の通りである。すなわち、PA(ナイロン:商品名UBEナイロン1013、宇部興産製)、ABS(アクリロニトリループタジエン-スチレン共重合樹脂:商品名セピアン510SF、ダイセル化学工業製)、PC(ポリカーポネート:商品名パンライトL1225、帝人化成製)、MA化PE(マレイン酸変性ポリプロピレン:商品名アドマーQB010、三井石油化学工業製)である。

【0036】《比較例2~比較例4》実施例7と同様の操作をエポキシ変性プロック共重合体、およびプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、比較用の樹脂組成物を得た。樹脂の組み合わせ、使用したエポキシ変性プロック共重合体、それらの組成および得られた特性評価結果を表1に示す。

【0037】《実施例19》PAを60重量部、ABSを40重量部、エポキシ変性プロック重合体Aを10重量部を二軸押し出し機を用いてプレンドして本発明の樹脂組成物を得た。

【0038】この組成物をさらに射出成形して試験片を 得た。評価結果を表2に示す。

【0039】《比較例5》エポキシ変性プロック共重合体Aを使用しなかった以外は実施例19と同様の操作を行った。その特性評価結果を表1に示す。

【0040】《実施例20~実施例35》実施例19と同様の操作を相溶化剤およびプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、本発明の樹脂組成物を得た。樹脂の組み合わせ、使用したエポキシ変性プロック共重合体、それらの組成および得られた特性評価結果を表2に示す。

【0041】《比較例6~比較例11》実施例19と同様の操作をプレンドする樹脂の組み合わせを変えて行い、比較用の樹脂組成物を得た。樹脂の組み合わせ、使用した工ポキシ変性プロック共重合体、それらの組成および得られた特性評価結果を表2に示す。

[0042]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は耐衝撃性など樹脂物性を低下させることなく樹脂同志のプレンドができるという効果を有する。従来ポリマープレンドによる樹脂の改質を行なう場合、何等かの方法で樹脂同志の相溶性をあげてやる必要があるが、相溶性が十分でなく耐衝撃性が低下してしまいポリマープレンドによる改質効果が発揮されない場合が多かったが本発明品はこのようなことはない。

【0043】上記効果を奏することから、本樹脂組成物は例えば、流動性向上剤、滑剤、塗装性向上剤、結晶化促進剤、耐衝撃性向上剤、フィラー分散剤等さまざまな用途に使用できる。

[0044]



表1

		- AX 1				
	エポキシ変性	ブレンド樹脂	ΙS	HDT	PS	外観
	共重合体	(a)/(b)				
実施例7	A (5)	変性PPE(40)	12.3	110	~1	0
		PBT (60)				
8	C (5)		10.5	112	~1	0
9	D (5)		10.3	109	~1	0
10	F (5)		11.5	117	~1	0
比較例1	なし		3. 2	102	5~10	層状剥離
実施例11	B (10)	変性PPE(40)	12.5	110	~2	0
		PA (60)				
12	D (10)		11.3	108	~2	0
13	F (10)		13. 2	118	<b>~</b> 1	0
比較例2	なし		3.4	100	~20	表面剥離
実施例14	B (10)	ABS (40)	10.1	70	_	0
		PBT (60)				
15	E (10)		9.5	69	_	0
16	F (10)		15.4	79	-	0
比較例3	なし		3. 5	65		FM
実施例17	C (5)	变性PPE(40)	10.6	115	~1	0
		MA/LPP (60)				
18	F (5)		12.8	118	~1	0
比較例4	なし		3.6	105	~10	表面剥離

表 1 中において、I S は衝撃強度( $Kg \cdot cm/cm$ )、HDT は熱変形温度(C)、P S は分散粒径( $\mu$  m)である。 外観のF M は「フローマークあり」を表す。 【0045】エポキシ変性共重合体およびプレンド樹脂において、()内の数値は重量部を表す。 【0046】

ľ O

. , -, ,	,,			
	- 1100	表2		
	エポキシ変性	プレンド樹脂	ΙS	外観
	共重合体	(a)/(b)		
<b>実施例19</b>	A (10)	ABS (40)	12.3	0
		PA(60)		
20	D (10)		45	0
21	E (10)		50	0
比較例5	なし		4.7	表面剥離
実施例22	B (10)	変性PPE(40)	59	0
		P C (60)		
23	C (10)		45	0
24	E (10)		56	0
比較例6	なし		4.8	F M
実施例25	A (10)	ABS (40)	9. 3	0
		PET (60)		
26	C (10)		7.1	0
27	E (10)		9.0	0
比較例7	なし		3. 2	つやなし
実施例28	C (10)	ABS (50)	58	-
		P C (50)		
29	E (10)		63	_
比較例8	なし		35	<del>_</del>
実施例30	A (10)	变性PPE(40)	10.6	0
		PET (60)		

	1	•		
31	E (10)		11.2	0
比較例9	なし		1.8	表面剥離
実施例32	A (10)	PA(20)	6.0	0
		PBT (80)		
33	E (10)		7.3	0
<b>上較例10</b>	なし		1.5	表面剥離
実施例34	B (10)	PA(20)	10.7	0
		P C (80)		
35	E (10)		11.6	0
<b>上較例11</b>	なし		1.5	表面剥離
			_	

表 2 中において、 I S は衝撃強度( $Kg \cdot cm/cm$ )、HDT は熱変形温度(C)、P S は分散粒径( $\mu$  m)である。 外観のF M は「フローマークあり」を表す。 【0047】エポキシ変性共重合体およびプレンド樹脂において、()内の数値は重量部を表す。(以下余白)

# フロントページの続き

C08L 63/00

(51) Int. Cl. 5

識別記号 NJN

庁内整理番号

8830-4 J 8830-4 J

NJY

FΙ

技術表示箇所

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.